

2002/G-002
Abs**GLASS FIBER-REINFORCED POLYPROPYLENE COMPOSITION**

Patent number: JP60104136
Publication date: 1985-06-08
Inventor: YONAIYAMA RIKIO; others: 02
Applicant: CHISSO KK
Classification:
- International: C08J5/24
- european:
Application number: JP19830210662 19831109
Priority number(s):

Abstract of JP60104136

PURPOSE: The titled composition providing a molded article having improved strength at a weld part, low warp and deformation, having balanced impact strength and rigidity, obtained by blending a specific modified polypropylene with polyamide and glass fibers.

CONSTITUTION: 100pts.wt. blend consisting of (A) 55-95pts.wt., preferably 65- 90pts.wt. polypropylene containing ≥ 10 pts.wt. modified polypropylene (0.01- 10wt% unsaturated acid is added to polypropylene) obtained by modifying polypropylene with an unsaturated acid (e.g., maleic anhydride) by graft modification and (B) 5-45pts.wt., preferably 10-35pts.wt. polyamide (copolymer or mixture containing two or more components such as nylon 6, nylon 66, etc.) is blended with (C) 5-100 glass fibers subjected to surface treatment with a silane compound.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-104136

⑤ Int.Cl.⁴

C 08 J 5/24

識別記号

CES

庁内整理番号

7224-4F

④ 公開 昭和60年(1985)6月8日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑬ 発明の名称 ガラス繊維強化ポリプロピレン組成物

⑭ 特 願 昭58-210662

⑮ 出 願 昭58(1983)11月9日

⑯ 発 明 者 米 内 山 力 男 市原市椎津2585番地の516

⑯ 発 明 者 笠 井 三 千 雄 木更津市祇園4-10-15

⑯ 発 明 者 渥 美 信 和 市原市五井2241番地の7

⑰ 出 願 人 チ ッ ソ 株 式 会 社 大阪市北区中之島3丁目6番32号

⑱ 代 理 人 弁 理 士 佐 々 井 弥 太 郎 外 1 名

明 細 書

1. 発明の名称

ガラス繊維強化ポリプロピレン組成物

2. 特許請求の範囲

1. 不飽和度で変性された変性ポリプロピレンが10重量部以上含有するポリプロピレン55～95重量部とポリアミドが5～45重量部とからなる100重量部に、シラン系化合物で表面処理を施したガラス繊維が5～100重量部を溶解分散してなるガラス繊維強化ポリプロピレン組成物

3. 発明の詳細な説明

本発明は、ガラス繊維強化ポリプロピレン樹脂組成物に関するものである。

近年、自動車部品、電気製品、各種工業製品への熱可塑性樹脂の適用において、高剛性、高強度の要求が増大しつつある。

この目的を達成するため、ポリプロピレン樹脂においても、ガラス繊維を配合したいわゆるガラス繊維強化ポリプロピレン(以下FR-PPと

称する)の応用展開が従来より活発に行われてきた。その結果、特定の分野において、FR-PPの使用が定着しつつある。しかしながら、FR-PPは非強化のポリプロピレンに較べて剛性、引張り強度、曲げ強度が改善されているが、今一步性能不足であり、高強度が要求される、いわゆる高機能部品分野への適用が阻まれる場合が多く、代りに高価なガラス繊維強化エンジニアリングプラスチックが使われているのが実情である。

また一般に、ガラス繊維で強化された熱可塑性樹脂は、ウエルド部(ウエルド部とは、溶融した樹脂が他方向より流れてきて溶着する部分をいう)での強度低下が著しく、FR-PPも例外ではない、このためセルフタッピングホスあるいは複雑形状を有する成形品ではウエルド部から割れやすいという欠点を有する。また、FR-PPは、ガラス繊維の配向の不均一さに起因して成形収縮率に異方性が生じ、大きなソリ変形が発生する。このため寸法精度が必要な

分野への用途が大巾に制限されているのが実情である。

一方、一般に耐衝撃性を改善しようとするれば逆に剛性が低下する傾向を示すので、剛性と耐衝撃性とが同時に要求される用途には、従来のFR-PPでは不充分であつた。このため、数多くの提案がなされているが、いずれをとつても改善巾が小さく、十分に満足すべきものでない。

本発明者らは、このような問題点を解決するため鋭意研究した結果、変性ポリプロピレンにポリアミドとガラス繊維を配合することが有効であることを見出しこの発明を完成するに至つた。

すなわち、本発明は、ポリプロピレンを主成分とするガラス繊維含有ポリプロピレン組成物において、耐衝撃強度と剛性のバランスがとれ、ウエルド部強度がすぐれ、そり変形が少ない成形物が得られるポリプロピレン組成物を提供することを目的とするものである。

フィンのランダムおよびブロック共重合体を用いることができる。

変性ポリプロピレンは、公知の種々の不飽和酸をグラフトさせる方法を用いることができるが、ポリプロピレンパウダーに、不飽和酸およびジターシャリーブチルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイドなどの有機過酸化物を加え、押出機を用いて溶融混練する方法が簡便であり、好適に用いられるこのようにして得られる変性ポリプロピレンは0.01~10重量部の不飽和酸が付加したものである。

本発明の組成物に用いるポリプロピレンとしては変性ポリプロピレン単独または変性ポリプロピレンに未変性のポリプロピレンを加えたものをあげることができる。

変性ポリプロピレンと未変性ポリプロピレンとを混合する場合、その割合は、変性ポリプロピレンが100~10重量部、未変性ポリプロピレンが0~90重量部の範囲が好ましい。

本発明のガラス繊維強化ポリプロピレン組成物は、不飽和酸で変性された変性ポリプロピレンが10重量部以上含有するポリプロピレン55~95重量部と、ポリアミドが5~45重量部とからなる100重量部に、シラン系化合物で表面処理を施したガラス繊維が5~100重量部を溶融混練してなることを特徴とする。

本発明で用いられる変性ポリプロピレンとは、ポリプロピレンを不飽和酸で変性したものであつて、ポリプロピレンに不飽和酸がグラフトされたものである。ここで、不飽和酸とは、不飽和カルボン酸およびその無水物である。たとえばアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、無水マレイン酸、無水シトラコン酸、無水イタコン酸などをあげることができる。これらのうち、無水マレイン酸を用いるのが最も好ましい。変性ポリプロピレンに用いられる原料のポリプロピレンとしては特に制限はなく、プロピレンの単独重合体、プロピレンとエチレン、ブテン-1等他の α -オレ

本発明に用いるポリアミド樹脂としては、一般にナイロンという商品名で呼ばれているもので、ラクタムあるいは、アミノカルボン酸の重合およびジアミンとジカルボン酸の重縮合によつて得られるホモポリアミド、コポリアミドおよびこれらの混合物を云うものであつて、具体的にはナイロン-6、ナイロン-66、ナイロン-6、ナイロン-6-10、ナイロン-6-12、ナイロン-11、ナイロン-12等のホモポリマー、これらの2成分以上を含むコポリマーおよびこれらの混合物をいう。

本発明に用いるポリアミド樹脂と、ポリプロピレンとの配合比率は、ポリアミドが5~45重量部、ポリプロピレンが95~55重量部の範囲が好ましいが、ポリアミドが10~35重量部と変性ポリプロピレン90~65重量部の範囲が最も好ましい。ポリアミドが5重量部未満では改善効果に乏しく、また45重量部を超えて配合した場合、強度に関する改善効果はすでに飽和に達しており、これ以上の改善は期待

できないばかりか高価なポリアミドを余計に使用することとなり、コスト高となり好ましくない。4.5重量部を超えてポリアミドを配合した場合、寸法安定性が悪化傾向を示すので、好ましくない。

本発明に用いられるガラス繊維は、通常樹脂強化用に製造され使用されているガラスロービング、ガラスチョップドストランド、あるいはガラスミルドファイバーなどであつて、シラン系化合物で表面処理を施したものである。ガラス繊維の配合量は、ポリプロピレンとポリアミドとの合計100重量部当り5~100重量部とすることが好ましい。5重量部未満では十分な補強効果が得られず、また100重量部を超える場合には、押出機での練り込み作業が著しく困難となるうえ溶融流動性の低下に起因して加工性も悪化するので好ましくない。

本発明の組成物を製造する方法は、原料物質を一軸又は二軸の押出機を用いて溶融混練することによつて得られる。その方法は種々の方法

を採用することができる。

たとえば(1)変性ポリプロピレン、ポリアミド、ガラス繊維をそれぞれ所定量加え、タンブラーなどで混合した後、押出機を用いて同時に溶融混練する方法、(2)変性PPとポリアミドとを溶融混練し均一なペレット状組成物とした後、これにガラス繊維を加え再び造粒する方法、(3)通常の原料供給により樹脂を供給し、当該樹脂が充分に溶融する位置に他の原料を供給できるような途中添加装置を備えた押出機(ペント投入口付き押出機)にあつては、ポリプロピレンとポリアミドとを通常の原料供給口より供給し、ペント投入口よりガラス繊維のみを供給しながら溶融混練する方法又は、原料供給口よりポリプロピレンのみを供給しペント投入口よりポリアミドとガラス繊維を同時に供給する方法などがある。また、本発明の組成物には、種々の添加剤たとえば酸化防止剤、紫外線防止剤、耐熱剤、顔料などを常用の方法で添加することができる。

本発明の組成物の特徴は、従来のポリプロピレン-ガラス繊維組成物よりも、その成形物は引張強度、曲げ強度、曲げ弾性率などが高く、特にウエルド部引張強度がよく、最大ソリ変形量が小さく寸法安定性がすぐれている。

また、他のガラス繊維強化熱可塑性樹脂よりも吸湿性が少く、高機能分野への適用がひろいものである。

以下に、実施例と比較例をあげて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

なお、本発明明細書中の諸物性の測定は以下の方法により測定した。

- 引張強度：JIS K7113に準ずる。
- 曲げ試験：JIS K7203に準ずる。
- アイゾット衝撃強度：JIS K7110に準ずる。
- ウエルド部引張強度：JIS K7113の1号引張試験片をその長手方向両端よりサイドグレートにて射出成形し、得られた試験片をJIS K7113に準じて引張試験を行つた。

○最大ソリ変形量：厚さ2mm、タテ、ヨコそれぞれ150mmの平板をセンターグート位置より射出成形し、23℃、RH65%以下で48時間状態調節を行う。

その後、この平板を水平な台の上に隣接する2片を固定し、他端の水平面からの高さを読みとり反り変形量とするのであるが、固定する位置によつて反り変形量が異なるので、張側、奥側の各々について固定する位置をそれぞれ変え、その都度反り変形量を計り、このうち最大値となるものを最大ソリ変形量とした。

(実施例1~9、比較例1~6)

MFR 0.3 のホモポリプロピレンパウダーに、無水マレイン酸1.0重量部、2,6-ジターシャリイブチルパラクレゾール0.1重量部、カルシウムステアレート0.1重量部および1,3-ビス(ターシャリイブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン0.05重量部を加え、ヘンシエルミキサーにて3分間混合

した。この原料を口径43mm、長さ/径比(L/D)が30のベント口を2カ所有する二軸押出機を用いて200℃の条件下で押し出カッティングしてMFR55の変性ポリプロピレンを得た。

上記変性ポリプロピレンペレットに、未変性のポリプロピレン(チッソポリプロ、グレードK1800)ペレット及び6-ナイロン(東レ御製、アミランCM1017)ペレットをそれぞれ表-1実施例、比較例の如く配合し、タンブラーにて10分間混合した。

この混合ペレットを前記押出機の原料供給口より、またガラス繊維(日本気象硝子御製のチョップドストランド、ECB03-T461、径13μ、長さ3mm)は原料供給口に近い方のベント口に設けられた途中添加設備より計量しながら、それぞれ供給し250℃の条件下で溶融混練し、押出されたストランドをカッティングして目的とするガラス繊維含有ポリプロピレン樹脂を得た。

これらの樹脂を、日本製鋼所御製N-95型射出成形機にて、シリンダー先端部の設定温度250℃の条件下にて試験片を成形し測定に供した。

測定の結果を表-1に示した。

表 1

		実 施 例									比 較 例					
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6
組 成	変性ポリプロピレン(原量部)	92	85	70	60	35	10	70	70	70	100	100	100	50	97	50
	未変性ポリプロピレン()	—	—	—	—	35	60	—	—	—	—	—	—	50	—	—
	ポリアミド ()	8	15	30	40	30	30	30	30	30	—	—	—	—	3	50
	ガラス繊維(樹脂100重量部 当りの配合数、重量部)	50	50	50	50	50	50	10	25	80	10	25	50	50	50	50
引張強度(23℃) (kg/cm ²)		1130	1205	1311	1332	1302	1274	757	1030	1495	610	630	1025	967	1020	1326
曲げ強度(23℃) ()		1380	1498	1638	1660	1587	1602	936	1230	1840	730	1010	1290	1223	1264	1584
曲げ弾性率(23℃) (×10 ⁴ kg/cm ²)		6.2	6.4	6.5	6.7	6.6	6.7	2.6	4.5	8.6	2.3	4.0	6.1	6.2	6.1	6.7
アイゾット衝撃試験(ノッチ)(23℃) (kg-cm/cm)		14.2	18.1	22.6	17.9	21.8	19.6	13.5	18.5	21.1	6.5	9.1	12.3	10.9	11.3	11.4
ウェルド部引張強度(23℃) (kg/cm ²)		389	418	509	521	490	477	513	525	484	333	343	341	340	345	456
最大ソリ変形量 (mm)		5.6	3.8	1.4	4.9	2.8	2.5	2.9	3.8	8.2	25.2	26.3	16.0	19.4	17.4	12.6

以 上

手 続 補 正 書

昭和59年3月8日

特許庁長官 若 杉 和 夫 殿

1. 事件の表示

昭和58年特許願第210662号

2. 発明の名称

ガラス繊維強化ポリプロピレン組成物

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

大阪府大阪市北区中之島三丁目6番32号(〒530)

(207) テッソ株式会社

代表者 野 木 貞 雄

4. 代 理 人

東京都新宿区新宿2丁目8番1号(〒160)

新宿セブンビル303号室

(6601) 弁理士 佐々井 彌太郎

(電話 354-1285)

5. 補正命令の日付

自発補正

6. 補正により増加する発明の数

な し

7. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

8. 補正の内容

明細書の第10頁第4行目の「以下」を「条件下」に補正する。

以 上

手 続 補 正 書

昭和59年3月24日

特許庁長官 若 杉 和 夫 殿

1. 事件の表示

昭和58年特許願第210662号

2. 発明の名称

ガラス繊維強化ポリプロピレン組成物

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

大阪府大阪市北区中之島三丁目6番82号(〒580)

(207) テッソ株式会社

代表者 野 木 貞 雄

4. 代 理 人

東京都新宿区新宿2丁目8番1号(〒160)

新宿セブンビル808号室

(6601) 弁理士 佐々井 弥太郎

(電話 854-1285)

5. 補正命令の日付

(自発補正)

6. 補正により増加する発明の数

な し

7. 補正の対象

明細書の「特許請求の範囲」および「発明の詳細な説明」の欄

8. 補正の内容

1. 明細書の「特許請求の範囲」を別紙のとおり
に訂正する。

2. 明細書第4頁、第4行目の「ポリアミド」を
「ラクタムもしくはアミノカルボン酸の重合
または／およびヘキサメチレンジアミンとジ
カルボン酸の重合結合によつて得られるポリア
ミド」に訂正する。

3. 同第6頁、第4行目「およびジアミン」を
「または／およびヘキサメチレンジアミン」
に訂正する。

以 上

別 紙

特許請求の範囲（全文）

1. 不飽和酸で変性された変性ポリプロピレン
 が10重量部以上含有するポリプロピレン
 55～95重量部とラクタムもしくはア
 ミノカルボン酸の重合または／およびヘキ
 サメチレンジアミンとジカルボン酸の重合
 合によつて得られるポリアミドの5～45
 重量部とからなる100重量部に、シラン
 系化合物で表面処理を施したガラス繊維の
 5～100重量部を^{加え}溶解混練してなるガラ
 ス繊維強化ポリプロピレン組成物

以 上